

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 B65D 77/30	A1	(11) 国際公開番号 WO00/34146  (43) 国際公開日 2000年6月15日(15.06.00)												
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/06878</p> <p>(22) 国際出願日 1999年12月8日(08.12.99)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"><tr><td>特願平10/350406</td><td>1998年12月9日(09.12.98)</td><td>JP</td></tr><tr><td>60/136,231</td><td>1999年5月26日(26.05.99)</td><td>US</td></tr><tr><td>特願平11/286114</td><td>1999年10月6日(06.10.99)</td><td>JP</td></tr><tr><td>60/166,756</td><td>1999年11月22日(22.11.99)</td><td>US</td></tr></table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.)(JP/JP) 〒105-8518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 大森将弘(OHMORI, Masahiro)(JP/JP) 大久保隆(OHKUBO, Takashi)(JP/JP) 三林正幸(SANBAYASHI, Masayuki)(JP/JP) 〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号 昭和電工株式会社 総合研究所内 Chiba, (JP)</p>		特願平10/350406	1998年12月9日(09.12.98)	JP	60/136,231	1999年5月26日(26.05.99)	US	特願平11/286114	1999年10月6日(06.10.99)	JP	60/166,756	1999年11月22日(22.11.99)	US	<p>(74) 代理人 弁理士 志賀正武, 外(SHIGA, Masatake et al.) 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平10/350406	1998年12月9日(09.12.98)	JP												
60/136,231	1999年5月26日(26.05.99)	US												
特願平11/286114	1999年10月6日(06.10.99)	JP												
60/166,756	1999年11月22日(22.11.99)	US												
<p>(54)Title: FOOD CONTAINER UTILIZING TITANIUM OXIDE PARTICLES AND METHOD FOR PREPARING THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 酸化チタン粒子を用いた食品容器およびその製造方法</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A food container having titanium oxide particles on the surface thereof, which is less susceptible to staining and easy to clean, even when stained, with long-term durability. Extremely high transparency of titanium oxide film, which can not be expected from a resin coating, allows the appearance inherent to the material of a container to be kept as it is, for example, a metallic gloss and a feeling of cleanness of a container made of a metal such as stainless steel. In the case of a glass food container, titanium oxide film leads to the increase of strength of the container, which in turn leads to permitting the decrease of thickness of the container, resulting in lowering the weight thereof.</p>														

(57)要約

汚れにくく、また、汚れた場合でも容易に洗浄することができ、そのような効果が長期にわたり持続する食品容器に関し、酸化チタン粒子を表面に存在させたものである。

樹脂コーティング剤と異なり、酸化チタン膜は透明性に優れているため、容器本来の外観を保つことができ、例えば、ステンレス等の金属性容器であれば、金属光沢のある清潔感のある容器とすることができる。食品容器の材質がガラス製の場合であれば、その機械的強度も合わせて向上させることができるので、ガラス肉厚を薄くすることが可能となり、結果として軽量の瓶とすることが可能である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明細書

## 酸化チタン粒子を用いた食品容器およびその製造方法

## 技術分野

本発明は、酸化チタン粒子を用いた食品容器に関し、詳しくは、汚れにくく、また、汚れた場合でも容易に洗浄することができるようにしたものである。さらに、食品容器がガラス製容器である場合には、その機械的強度の向上も可能とすることができ、これらの効果が長期にわたり持続する食品容器を提供するものである。ここで食品とは、ビール等の飲料も含む。

本出願は日本国への特許出願（特願平 10-350406 号および特願平 11-286114 号）に基づくものであり、当該日本出願の記載内容は本明細書の一部として取り込まれるものとする。

また、この出願は米国出願番号 60/136,231（出願日：1999 年 5 月 26 日）および米国出願（出願日：1999 年 11 月 22 日、出願番号未定）に基づく出願の利益を主張する。

## 背景技術

ビール、ジュース、牛乳等の飲料や液状の食物等を運搬または貯蔵する樽、タンク等の食品容器や、タンクローリー車に使用される大型タンク等の食品容器には、用途に応じてガラス、プラスチック、金属等の容器が使用されている。このなかで、特に耐久性が優れていることから、金属製の容器が広く用いられ、さらにさびにくいことから、ステンレス製の容器が汎用されている。一方、ガラス製の容器は形状の自由度、低コスト等の面から重宝されている。

運搬や貯蔵を目的とした食品容器は、繰り返し使用されることから、また、屋外で使用されることが多いことから、容器の外側や注ぎ口等が汚れにくく、または汚れた場合でも容易に洗浄できるものが望まれている。さらにガラス製容器はステンレス製に比べ強度が弱いので肉厚構造となっており、その分重量が重い。そのため、軽量化が求められている。

食品容器を汚れにくいものとするためには、容器の表面をフッ素系樹脂でコー

ティングする等のフッ素処理をして、水との接触角を大きくする、すなわち撥水性を向上させる方法等の表面処理方法がある。

しかしながら、食品容器の表面をフッ素系樹脂でコーティングする等の表面処理をする方法においては、使用したコーティング剤の色が食品容器の色に影響を与えるため、清潔感が求められる食品容器の表面処理方法としては好ましくないという問題があった。また、使用する間に、コーティングが摩耗したりあるいは剥離したりして、長期間の使用には問題があった。

さらに食品容器の材質がガラスの場合、容器を軽量化するために肉厚を薄くすると、機械的強度が低下するという問題があった。

本発明の目的は、汚れにくく、また、汚れた場合でも容易に洗浄することができ、そのような効果が長期にわたり持続する食品容器を提供することである。特に食品容器がガラス製の場合には、ガラスの肉厚を薄くした場合にも、機械的強度も維持できるようにすることも目的とする。

#### 発明の開示

本発明の食品容器は、酸化チタン粒子を表面に存在させたものである。よって、汚れにくく、また、汚れた場合も容易に洗浄することができるものとなる。

また、樹脂コーティング剤と異なり、酸化チタン膜は透明性に優れているため、容器本来の外観を保つことができ、例えば、ステンレス等の金属性容器であれば、金属光沢のある清潔感のある容器とすることができる。食品容器の材質がガラス製の場合であれば、その機械的強度も合わせて向上させることができるので、ガラス肉厚を薄くすることが可能となり、結果として軽量の瓶とすることが可能である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明で用いられる食品容器は、食品や飲料の運搬、貯蔵等に用いられるものであれば特に制限はなく、ビール、ジュース、牛乳等の飲料や液状の食物等を運搬する瓶、樽、タンク等の容器、または、タンクローリー車に使用される大型タ

ンク等が挙げられる。これらの容器の材質は、食品等を運搬、貯蔵するために安全面、衛生面で適しているものであれば特に制限はなく、通常、ガラス、プラスチック、金属等が用いられるが、運搬したり、繰り返し使用したりすることから、好ましくは、耐久性に優れた金属やガラスが用いられる。金属としては、さびにくいステンレスが好ましい。

このような食品容器としては、屋外で使用する場合が多く、また、特に注ぎ口が複雑な凹凸形状であるために、汚れやすく洗浄しにくいステンレス製ビール樽や、ソーダ石灰ガラスやホウケイ酸ガラス等からなるリターナブルガラス瓶等がある。

本発明で用いられる酸化チタン粒子は、紫外線を利用して、有機物等を分解することのできる光触媒機能を有し、食品由来の汚れ等の有機物の分解、殺菌、かびの発生防止などの効果を奏す。さらに酸化チタン粒子は親水性が高いために、食品由来の油成分等の有機物や無機系の粉塵、砂泥等の付着を防止できる。また、酸化チタン粒子をガラス製容器に用いた場合にはその機械的強度が向上するため、ガラス肉厚を薄くすることができ、その結果、該ガラス製容器全体の軽量化につながる。

このような酸化チタン粒子であればその結晶構造に制限はなく、通常、正方晶系で低温型のアナターゼ型、高温型のルチル型、斜方晶系のブルーカイト型の酸化チタン粒子が使用されるが、好ましくはブルーカイト型の酸化チタン粒子を含有する酸化チタン粒子が使用される。ブルーカイト型結晶を含む酸化チタン粒子は、ブルーカイト型の酸化チタン粒子単独、またはルチル型やアナターゼ型の酸化チタン粒子を含んでもよい。ルチル型やアナターゼ型の酸化チタン粒子を含む場合、酸化チタン粒子中のブルーカイト型酸化チタン粒子の割合は特に制限はないが、通常1～100重量%であり、好ましくは10～100重量%、より好ましくは50～100重量%である。これは、ブルーカイト型の酸化チタンはルチル型やアナターゼ型の酸化チタンよりも光触媒性能に優れているためである。

ブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子の製造方法は、アナターゼ型酸化チタン粒子を熱処理してブルーカイト型結晶を含む酸化チタン粒子を得る気相での製造方法や、四塩化チタン、三塩化チタン、チタンアルコキシド、硫酸チタ

ン等のチタン化合物の溶液を中和したり、加水分解したりすることによって、酸化チタン粒子が分散した酸化チタンゾルとして得る液相での製造方法等がある。

これらの方法は、ブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子を含むものが得られる製造方法であれば特に制限はないが、得られた物質の光触媒性能、扱いやすさ、酸化チタンの薄膜を形成した場合の透明性、密着性、膜硬度から、本発明の実施例で示す方法が好ましい。すなわち、75～100℃の熱水に四塩化チタンを加え、75℃以上であり溶液の沸点以下の温度で、塩素イオン濃度をコントロールしながら四塩化チタンを加水分解して、酸化チタンゾルとしてブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子を得る方法や、75～100℃の熱水に四塩化チタンを加え、硝酸イオン、リン酸イオンのいずれか一方または双方の存在下に、75℃以上であり溶液の沸点以下の温度で、塩素イオン、硝酸イオンおよびリン酸イオンの合計の濃度をコントロールしながら四塩化チタンを加水分解して、酸化チタンゾルとしてブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子を得る方法が好ましい。

酸化チタン粒子の大きさは特に制限はないが、通常、平均粒径が0.005～0.1μmである。これは、0.1μmより大きいと光触媒活性が低下して、汚れにくく、また、汚れた場合でも容易に有機物を分解し、洗浄することができるという効果が得られにくいためである。また、酸化チタン粒子の透明性が低下し、このような酸化チタン粒子を表面に存在させた食品容器では、酸化チタン粒子の色が食品容器の色に影響を与えてしまい、好ましくない。0.005μmより小さいと酸化チタン粒子を製造する工程での取り扱いが困難である。また、酸化チタン粒子の比表面積は、通常、20m<sup>2</sup>/g以上である。

このようにして得られた酸化チタン粒子を、食品容器の表面に存在させる方法としては、酸化チタン粒子のゾルを食品容器に塗布し、その後乾燥、熱処理、焼結等によって、食品容器の表面に付着させる方法や、酸化チタン粒子を塗料等と混合して食品容器に塗布し、その後乾燥、熱処理する方法等がある。酸化チタン粒子をそのままバインダー等で食品容器に固定しても良い。

酸化チタン粒子のゾルのpHが1未満であれば、ステンレス等の金属製の食品容器を腐食させる場合があるので、濾過洗浄、電気透析、イオン交換、電気分解

等によって、pHを1以上にコントロールすることが好ましい。

酸化チタン粒子のゾルを食品容器に塗布する方法は特に制限はないが、スピコート法、フローコート法、ディップコート法、スプレーコート法、バーコート法、ローラーコート法、刷毛塗り法、浸漬法等公知の方法のいずれを用いてもよい。酸化チタンゾルを塗布する場合の塗布量は、塗布した膜の厚さにして、通常、 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

酸化チタン粒子のゾルを食品容器に塗布し、その後乾燥、熱処理、焼結等によって、表面に付着させる場合には、酸化チタンゾルに焼結助剤またはバインダー、バインダー前駆体を添加しておくことも可能である。また、食品容器にあらかじめバインダーを塗布し、アンダーコート層を形成する下地処理を行ってもよい。焼結助剤やバインダーは、酸化チタン粒子と食品容器の接着強度を高め、膜硬度を向上させるものである。このような焼結助剤の添加、またはバインダーを使用することで、酸化チタン粒子が食品容器から剥がれにくくなり、長期にわたり、汚れにくく、または、汚れても容易に洗浄できる効果が持続する。

焼結助剤またはバインダー、バインダー前駆体の種類は使用する食品容器の材質によって異なるが、焼結助剤にはブレンステッド酸であれば特に制限はなく、例えば、リン酸、塩酸、または酢酸等の有機カルボン酸等が使用される。バインダーには、例えば、酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム等の金属酸化物が使用され、バインダー前駆体には該金属を有するアルコキシド体等が、付着性および膜強度を高められるので好ましい。特に好ましくは、焼結助剤であるリン酸や、バインダー前駆体であるテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等の珪素のアルコキシド体、チタンのアルコキシド体、チタンのアセテート、バインダーであるチタンのキレート体である。テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等の珪素のアルコキシド体は縮合してポリシロキサン、オルガノポリシロキサンを形成し、バインダーとなる。

酸化チタン粒子の表面は、大気中において酸素または水酸基で覆われており、リン酸、シラノール結合をつくる酸化珪素やその前駆体、あるいは酸化チタンやその前駆体を用いることによって、焼結助剤またはバインダーが食品容器および酸

化チタン粒子の表面とそれぞれ縮合し、強力に結合するため、少量で優れた接着力を発現する。食品容器が金属製であっても、実質、表面には金属の酸化物層が存在するためにバインダーとの接着性が強い。また、容器の材質がステンレスの場合は、焼結助剤の燐酸が好適に使用される。容器の材質がガラスの場合は、バインダー前駆体であるテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等の珪素のアルコキシド体が好適に使用される。

このような焼結助剤や、バインダー、バインダー前駆体を用いて形成された酸化チタン薄膜の硬度は、容器の素材にも影響するが、燐酸を用いた場合は概ね鉛筆硬度 4 H 以上であり、酸化珪素、酸化ジルコニウム、酸化チタンおよびそれらの前駆体を用いた場合は概ね鉛筆硬度 6 H 以上となり、膜強度に優れ、剥がれにくいものとなる。

これらの焼結助剤やバインダーは、1 種単独、あるいは 2 種以上を用いてもよい。これらを混合して用いる場合、その混合割合は任意に選択することができる。焼結助剤を添加する場合の添加量は、通常、酸化チタンに対して、10 ppm ~ 10000 ppm である。10000 ppm より多いと、焼結温度を高く設定する必要があり、焼結時間がかかり好ましくない。また、10 ppm より少ないと焼結効果が小さく、好ましくない。バインダーやバインダー前駆体を添加する場合の添加量は、それらを酸化物として換算した場合、通常、酸化チタンに対して 5 ~ 50 重量% である。50 重量% より多いと、バインダー中に埋没する酸化チタン粒子の割合が大きくなるため、塗膜の光触媒活性が低下し、5 重量% より少ないとバインダーの効果が得られず、好ましくない。

焼結助剤またはバインダー、バインダー前駆体の添加方法は特に制限はないが、酸化チタンゾルにこれらを添加してから食品容器に塗布する方法や、酸化チタンゾルをスプレーコート法で塗布する際に、焼結助剤またはバインダー、バインダー前駆体を別のスプレーから塗布する方法等がある。

酸化チタン粒子のゾルを食品容器に塗布し、その後乾燥する場合には、乾燥速度を速くするために適当な溶媒を加えてもよい。通常、酸化チタンゾルが水に分散されている場合には、エチルアルコール等の有機溶媒が用いられる。

また、酸化チタン粒子のゾルを食品容器に塗布する前に、酸化チタンによって



食品容器が劣化することを防ぐために、シリカ、フッ素樹脂等を含む溶液で食品容器の表面を覆い、乾燥させ、保護膜を形成してもよい。

このようにして酸化チタン粒子のゾルを塗布した後、食品容器に酸化チタン粒子を表面に固定させるために、乾燥、熱処理等が行われる。乾燥、熱処理の雰囲気は特に制限はなく、大気中、真空中、不活性ガス中等で行われるが、通常、大気中で行われる。その温度は、食品容器の材質や、焼結助剤、バインダー、バインダー前駆体を使用した場合はその種類によっても異なるが、通常、20～800℃であり、焼結助剤、バインダー、バインダー前駆体を使用する場合は、20～450℃である。乾燥、熱処理の時間は、通常5分間～24時間、好ましくは15分間～12時間である。

例えば、食品容器の材質がステンレスまたはガラスの場合は、焼結助剤としてリン酸を用いて100～450℃で処理したり、バインダー、バインダー前駆体として酸化珪素やその前駆体のテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等、チタンのアルコキシド、キレート、アセテート等を用いて、20～450℃で処理したりすると、酸化チタン粒子で形成された膜硬度をより向上させることができ好ましい。この場合も、熱処理の時間は、通常5分間～24時間、好ましくは15分間～12時間である。

このように焼結助剤や、バインダー、バインダー前駆体を使用すると、20～450℃という低温で、容器表面に酸化チタン粒子を固定できるため、熱処理のためのエネルギーコストを低く抑えることができる。また、食品容器の材質がガラスの場合、ガラスを軟化温度まで加熱して酸化チタン粒子を融着させることなく、ガラスの軟化温度よりも低い温度で容器表面に酸化チタン粒子を固定できる。よって、ガラスの変形を防ぐことができる。ガラスの軟化温度は通常500℃以上である。

このようにして得られた酸化チタン粒子を表面に存在させた食品容器において、その薄膜の厚さは通常、0.005～10μmであり、より好ましくは0.03～0.5μmである。0.005μmより薄いと光触媒活性や親水性が充分ではない。10μmより厚いと、光触媒反応は酸化チタン薄膜の表面付近でのみ行われるので、光触媒反応に関与しない酸化チタンが増えることになり経済的に有利

ではないし、薄膜が食品容器から剥離しやすくなる。また、酸化チタン薄膜の透明性が低下し、好ましくない。

このように酸化チタン粒子を表面に存在させた食品容器は、酸化チタン粒子の光触媒機能によって付着した汚れを分解し、また、接触する微生物を殺傷したり、その増殖を抑えることができる。また、酸化チタン粒子は親水性に優れ、その水との接触角は20度以下であるため、食品容器に吸着した汚れ、例えば、屋外で使用した場合の容器の外側の汚れや、注ぎ口の汚れ等がつきにくく、または汚れた場合でも容易に洗浄できるものとなる。また、酸化チタン粒子により形成された膜は、透明性に優れており、食品容器の色に影響を与えない。食品容器がガラス製容器である場合には、酸化チタン薄膜によりその機械的強度も向上する。

さらに、酸化チタン粒子を、バインダーおよび／または焼結助剤を用いて表面に存在させることによって、酸化チタン粒子が強力に食品容器表面に接着され膜硬度に優れ、剥がれにくいものとなり、酸化チタン粒子による上記効果が長期にわたり持続するものとなる。また、この場合、食品容器の表面に酸化チタン粒子を固定させる温度が、20～450℃という低温であるため、熱処理のためのエネルギーコストを低く抑えることができるとともに、食品容器の材質がガラスの場合には、その熱による変形を防ぐことができる。

このような食品容器は、屋内だけでなく屋外においても使用し、また、特に注ぎ口が複雑な凸凹形状であったり、大小の複雑な曲率を有する形状であったりするために、汚れやすく洗浄しにくいステンレス製ビール樽、ガラス製ビール瓶に好ましく適用される。ビールの成分は水が91～93重量%、エタノールが3.3～3.9重量%、エキスが3.1～4.0重量%、二酸化炭素が0.42～0.55%であり、この中で不揮発性有機物であるエキスは、デキストリン等の全糖からなる炭水化物を75～80重量%含んでいる。したがって、ビール成分の中で特にエキスが汚れの主原因となる。

このようなデキストリン等の有機物による汚れが、ブルーカイト型結晶等を含む酸化チタン粒子の光触媒機能によって分解され、汚れにくく、または汚れた場合でも容易に洗浄できるものとなる。

## 実施例

以下、本発明を実施例をあげて具体的に説明する。

### 実施例 1

蒸留水 954 mL を還流冷却器付きの内容積 1 L のガラス反応槽に装入し、95℃に加熱した。次に反応槽を約 200 rpm で攪拌し、槽内の液温を 95℃に保ちながら、四塩化チタン水溶液 46 mL を約 2 mL/min の速度で反応槽に滴下した。このようにして、四塩化チタン濃度が 0.25 mol/L (酸化チタン換算 2 重量%) の溶液を得た。滴下終了後、沸点 (104℃) 付近まで加熱し、その温度で 60 分間保持して四塩化チタンを加水分解した。得られたゾルを冷却濃縮し、加水分解で生成した塩素を旭化成工業 (株) 製電気透析装置 G3 型を用いて電気透析により取り除き、pH=4.0 (塩素イオン約 400 ppm) の水分散酸化チタンゾルを得た。また、透過型電子顕微鏡でゾル中の粒子を観察したところ、粒子の粒径は 0.01~0.03  $\mu\text{m}$  であった。

このゾル中に含まれる酸化チタン粒子の結晶構造を調べるために、このゾルを 60℃の真空乾燥器にて乾燥させ、得られた酸化チタン粒子を X 線回折で分析した。X 線回折は理学電機 (株) 製 X 線回折装置 (RAD-B ローターフレックス) で行い、管球は Cu を用いた。その結果、ブルーカイト型結晶の (121) 面の回折を示すピークが  $2\theta = 30.8^\circ$  に検出された。ルチル型およびアナターゼ型は検出されなかった。

上記のようにして得たブルーカイト型酸化チタンを含む水分散酸化チタンゾルを塗布するために、バインダー前駆体としてシリコン系接着剤であるテトラメトキシシランと乾燥速度を向上させるためのエチルアルコールを添加して、表 1 に示す組成の塗料を調製した。

得られた塗料を、ステンレス製ビール樽 (容積 10 L) に刷毛塗り法で塗布し、大気中、50℃で 1 時間乾燥後、大気中、200℃で 2 時間熱処理し、膜厚 0.4  $\mu\text{m}$  の酸化チタン薄膜を表面に存在させたビール樽を得た。

このようにして得られたビール樽表面の上面および側面にビール 1 L を霧吹き器で吹き付け、屋外に 3 ヶ月間放置後、このビール樽の外観を目視で評価した。汚れは特に、注ぎ口の複雑な凸凹形状の部分が強く、この部分で汚れにくさの評

価をした。その後、水温 20℃のシャワー水 10 L をビール樽に浴びせて、汚れの洗浄しやすさを目視で評価した。その結果を表 2 に示す。

表 1

実施例 番号	酸化チタン(TiO <sub>2</sub> ) [重量%]	テトラメチシラン SiO <sub>2</sub> 換算[重量%]	エチルアルコール [重量%]
実施例 1	2.5	0.5	7.5
実施例 2	2.5	—	7.5
実施例 3	5.0	1.0	7.5
実施例 4	2.5	0.5	7.5
実施例 5	2.5	0.5	7.5
実施例 6	2.5	—	7.5

表 2

実施例番号	汚れにくさ	洗浄しやすさ
実施例 1	◎	◎
実施例 2	◎	◎
実施例 3	○	○
実施例 4	○	○
実施例 5	◎	◎
実施例 6	◎	◎
比較例 1	×	×
比較例 2	×	×

表 2 中の略号はそれぞれ以下の内容を示す。

①汚れにくさ

◎…………ほとんど汚れていない

○…………若干汚れている

×…………かなり汚れている

②洗浄しやすさ

◎…………汚れがすぐに落ちる

○…………汚れがやや落ちにくい

×…………汚れが落ちない

実施例 2

四塩化チタン水溶液を滴下する前に、燐酸を  $\text{PO}_4^{3-}$  として 200 ppm となるように反応槽に添加した以外は実施例 1 と同様にして、四塩化チタンを加水分解した。得られたゾルの pH を 1.9 (塩素イオン約 600 ppm、燐酸イオン約 200 ppm) とした以外は実施例 1 と同様にして水分散酸化チタンゾルを得た。また、実施例 1 と同様にしてゾル中の粒子を観察したところ、粒子の粒径は 0.01~0.03  $\mu\text{m}$  であった。

このゾル中に含まれる酸化チタン粒子の結晶構造を実施例 1 と同様にして調べた。その結果、ブルーカイト型結晶の (121) 面の回折を示すピーク、ルチル型のメインピークである (110) 面の回折を示すピークが検出された。また、アナターゼ型のメインピークは、ブルーカイト型のメインピークと重なるため判別できなかったが、アナターゼ型結晶の (004) 面の回折を示すピークが検出された。したがって、得られたゾルはブルーカイト型結晶、アナターゼ型結晶、ルチル型結晶の混合物であった。これらの結晶の含有率は以下のようにして算出した。

ブルーカイト型結晶、アナターゼ型結晶、ルチル型結晶の酸化チタンはそれぞれ表 3 (JCPDS カード抜粋) に示す X 線回折ピークを有するが、これらはその d 値からわかるように重なっている部分が多い。特にブルーカイト型とアナターゼ型のメインピークの d 値はそれぞれ 3.51、3.52 であるし、さらにブルーカイト型は 3.47 にもピークを有し、これら 3 者のピークは実質的にかさ



なる。

このように、ブルーカイト型とアナターゼ型のメインピークの強度比は求められないので、ここではアナターゼ型のピークと重ならないブルーカイト型の（1 2 1）面のピークを用い、これと上記3者のピークが重なるピークの強度比（ブルーカイト型（1 2 1）面のピーク強度）／（3者が重なるピーク強度）を求め、これからブルーカイト型とアナターゼ型の酸化チタンの含有率を求めた。また、ルチル型については、そのメインピークである（1 1 0）面の回折を示すピークと、上記3者が重なるピークの強度比（ルチル型メインピーク強度）／（3者が重なるピーク強度）から含有率を求めた。

その結果、（ブルーカイト型（1 2 1）面のピーク強度）／（3者が重なるピーク強度）＝0.38、（ルチル型メインピーク強度）／（3者が重なるピーク強度）＝0.05であり、ブルーカイト型結晶が約70重量%、ルチル型結晶が約1.2重量%、アナターゼ型結晶が約28.8重量%含まれていることがわかった。

上記のようにして得た燐酸入りブルーカイト型酸化チタンを含む水分散酸化チタンゾルに、乾燥速度を向上させるためのエチルアルコールを添加して、表1に示す組成の塗料を調製した。

このようにして得られた塗料を用いた以外は、実施例1と同様にして酸化チタン粒子を表面に存在させたピール樽を得て、同様に評価した。その結果を表2に示す。

表3

Brookite (29-1360)			Anatase (21-1272)			Rutile (21-1276)		
d 値	結晶面	強度比	d 値	結晶面	強度比	d 値	結晶面	強度比
3.51	120	100	3.52	101	100	3.25	110	100
2.90	121	90	1.89	200	35	1.69	221	60
3.47	111	80	2.38	004	20	2.49	101	50

### 実施例 3

ブルーカイト型を含有しないアナターゼ型結晶からなる水分散酸化チタンゾル（比表面積約  $270 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）に、バインダー前駆体としてシリコン系接着剤であるテトラメトキシシランと乾燥速度を向上させるためのエチルアルコールを添加して、表 1 に示す組成の塗料を調製した。

このようにして得られた塗料を用いた以外は、実施例 1 と同様にして酸化チタン粒子を表面に存在させたビール樽を得て、同様に評価した。その結果を表 2 に示す。

### 実施例 4

ブルーカイト型を含有しないルチル型結晶からなる水分散酸化チタンゾル（比表面積  $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）に、バインダー前駆体としてシリコン系接着剤であるテトラメトキシシランと乾燥速度を向上させるためのエチルアルコールを添加して、表 1 に示す組成の塗料を調製した。

このようにして得られた塗料を用いた以外は、実施例 1 と同様にして酸化チタン粒子を表面に存在させたビール樽を得て、同様に評価した。その結果を表 2 に示す。

### 実施例 5

ステンレス製ビール樽の代わりに、ガラス製のビール瓶（大瓶： $535 \text{ ml}$ ）を用いた以外は実施例 1 と同様にして酸化チタン粒子を表面存在させたガラスビール瓶を得て、同様に評価した。その結果を表 2 に示す。

さらに、このガラス製ビール瓶について強度試験を実施した。強度測定は簡易測定法として、ビール瓶を構成するガラスと同成分の  $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm} \times 1.2 \text{ mm}$  のガラス板を代替として使用した。このガラス板を平滑な台上に置き、上方から直径  $10 \text{ mm}$  のステンレス球を自由落下させた。この際、ステンレス球を自由落下させる高さを徐々に上げていき、ガラス板にヒビ（割れ）の入る高さを測定し、破壊発生高さとした。その結果を表 4 に示す。高さが高い程、機械的強度が優れていることを示す。なお測定は 5 回行い、そのうちの最高値を示した。



表 4

実施例 番号	破壊発生高さ [c m]
実施例 5	3 0
実施例 6	3 0
比較例 2	2 0

#### 実施例 6

ステンレス製ビール樽の代わりに、ガラス製のビール瓶（大瓶：535ml）を用いた以外は実施例 2 と同様にして酸化チタン粒子を表面存在させたガラスビール瓶を得て、同様に評価した。その結果を表 2 に示す。

さらに、このガラス製ビール瓶について実施例 5 と同様にして強度試験を実施した。その結果を表 4 に示す。

#### 比較例 1

酸化チタン粒子を表面に存在させない未処理のステンレス製ビール樽（容積 10L）を、実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 2 に示す。

#### 比較例 2

酸化チタン粒子を表面に存在させない未処理のガラス製のビール瓶（大瓶：535ml）を、実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 2 に示す。さらに、このガラス製ビール瓶について実施例 5 と同様にして強度試験を実施した。その結果を表 4 に示す。

表 2 に示したように酸化チタン粒子を表面に存在させたビール樽、ビール瓶は、汚れにくく、また、汚れても洗浄しやすいものであった。特に、ブルーカイト型結晶を多く含有する酸化チタン粒子を表面に存在させたビール樽はそのような効果がより優れていた。また、瓶の場合は表 4 に示すようにその機械的強度も向上

していた。

#### 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明の食品容器は酸化チタン粒子が表面に存在しているので、汚れにくく、また、汚れた場合も容易に洗浄することができるものとなる。さらに、酸化チタン粒子をブルーカイト型結晶を含有するものとすることによって、上記の効果をより優れたものとすることができる。

また、樹脂コーティング剤と異なり、酸化チタン膜は透明性に優れているため、容器本来の外観を保つことができ、例えば、ステンレス等の金属性容器であれば、金属光沢のある清潔感のある容器とすることができる。食品容器の材質がガラス製の場合であれば、その機械的強度も合わせて向上させることができるので、ガラス肉厚を薄くすることが可能となり、結果として軽量の瓶とすることが可能である。

また、酸化チタン粒子を食品容器上に密着させるために、焼結助剤またはバインダーを使用することができるので、酸化チタン粒子が剥がれにくいものとなり、長期にわたり汚れにくく、また汚れた場合にも容易に洗浄することのできるものとなる。さらに、焼結助剤またはバインダーを使用すると、500℃以上の高温で熱処理することなく酸化チタン粒子を食品容器表面に固定できる。

## 請求の範囲

1. 酸化チタン粒子を表面に存在させた食品容器。
2. 酸化チタン粒子がブルーカイト型結晶を含有するものであることを特徴とする請求項 1 に記載の食品容器。
3. 酸化チタン粒子が存在する表面が、ステンレスからなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の食品容器。
4. 酸化チタン粒子が存在する表面が、ガラスからなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の食品容器。
5. 酸化チタン粒子を、バインダーおよび／または焼結助剤を用いて表面に存在させたことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の食品容器。
6. 酸化チタン粒子を、バインダーおよび／または焼結助剤を用いて表面に存在させたことを特徴とする請求項 3 に記載の食品容器。
7. 酸化チタン粒子を、バインダーおよび／または焼結助剤を用いて表面に存在させたことを特徴とする請求項 4 に記載の食品容器。
8. 酸化チタン粒子を、バインダーおよび／または焼結助剤を用いて表面に存在させ、20～450℃で固定させたことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の食品容器。
9. 酸化チタン粒子を、バインダーおよび／または焼結助剤を用いて表面に存在させ、20～450℃で固定させたことを特徴とする請求項 3 に記載の食品容器。

10. 酸化チタン粒子を、バインダーおよび／または焼結助剤を用いて表面に存在させ、20～450℃で固定させたことを特徴とする請求項4に記載の食品容器。

11. 酸化チタン粒子を、バインダーおよび／または焼結助剤を用いて表面に存在させることを特徴とする食品容器の製造方法。

12. 酸化チタン粒子を、バインダーおよび／または焼結助剤を用いて表面に存在させ、ついで、20～450℃で固定させることを特徴とする食品容器の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06878

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> B65D77/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> B65D77/30, C08L81/06, B01J35/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 10-287810, A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 27 October, 1998 (27.10.98), page 4, right column, lines 8-9; Par. No. [0015] & EP, 845501, A & US, 5910560, A	1, 2 3-12
Y	JP, 07-275137, A (Kato Kikai Seisakusho K.K.), 24 October, 1995 (24.10.95), Par. No. [0008] & WO, 95027426, A & EP, 704187, A & AT, 168869, E & DE, 69503730, C & ES, 2122575, T & US, 5943950, A JP, 07-232080, A (Toto Ltd.),	3, 4, 6 7, 9, 10
Y	05 September, 1995 (05.09.95), Par. Nos. [0007] - [0009] & WO, 95015816, A & AU, 1199895, A & EP, 684075, A & US, 5853866, A1	5-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 March, 2000 (07.03.00)Date of mailing of the international search report  
14 March, 2000 (14.03.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B65D77/30

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B65D77/30、C08L81/06、B01J35/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1999年
日本国登録実用新案公報	1994-1999年
日本国実用新案登録公報	1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 10-287810, A (住友化学工業株式会社) 27. 10月. 1998 (27. 10. 98) 第4頁右欄第8-9行及び段落番号【0015】 & EP, 845501, A & US, 5910560, A	1, 2 3-12
Y	J P, 07-275137, A (株式会社加藤機械製作所) 24. 10月. 1995 (24. 10. 95) 段落番号【0008】 & WO, 95027426, A & EP, 704187, A & AT, 168869, E & DE, 69503730, C & ES, 2122575, T & US, 5943950, A	3, 4, 6 7, 9, 10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 03. 00

国際調査報告の発送日

14.03.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

溝淵 良一

3 N

7721

電話番号 03-3581-1101 内線 3360

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 07-232080, A (東陶機器株式会社) 5. 9月. 1995 (05. 09. 95) 段落番号【0007】-【0009】 &WO, 95015816, A & AU, 1199895, A &EP, 684075, A & US, 5853866, A1	5-12